

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2004年 5月28日

出願番号

Application Number:

特願2004-158997

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-158997

出願人

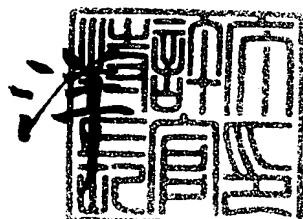
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2005年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

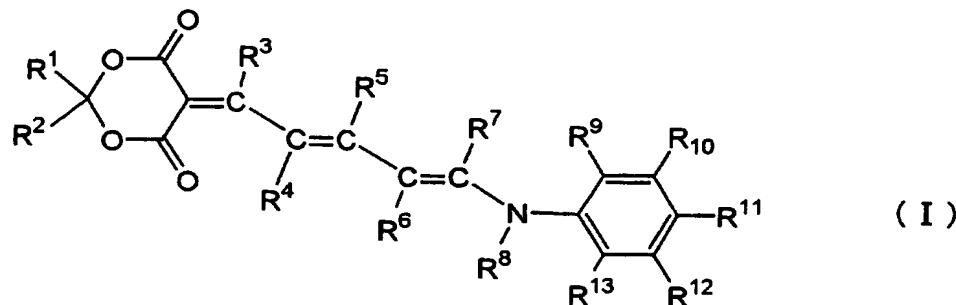


【直欄】  
【整理番号】 P049003  
【提出日】 平成16年 5月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09B 23/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地  
【氏名】 御子柴 尚  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地  
【氏名】 秋葉 雅温  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100105647  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小栗 昌平  
【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100105474  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 弘徳  
【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108589  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 市川 利光  
【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100115107  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 猛  
【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100090343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 濱田 百合子  
【電話番号】 03-5561-3990  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 092740  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003489

## 【請求項1】

下記一般式(I)で表される化合物。

【化1】

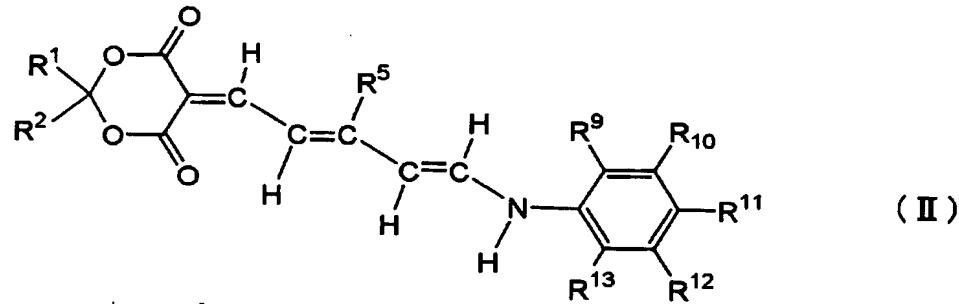


式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は各々独立に、水素原子、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sup>8</sup>は水素原子、または炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基を表し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は置換基同士が結合して環を形成してもよい。

## 【請求項2】

下記一般式(II)で表される化合物。

【化2】



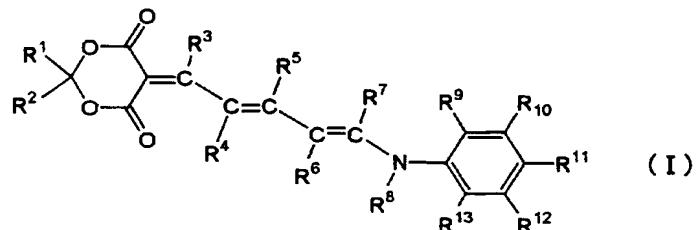
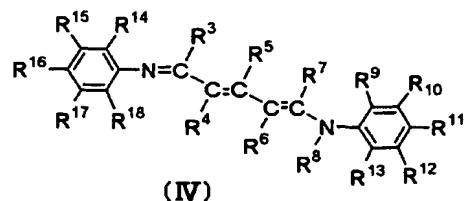
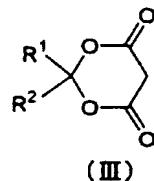
式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換または無置換のアリール基であり、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数0から10の置換もしくは無置換のスルファモイル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基、炭素数7から10の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のカ

ルハでトルエンで反応する。ハーベルトは直状芳香族と環状の環を形成してもよい。

### 【請求項 3】

下記一般式 (III) で表される化合物と下記一般式 (IV) で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式 (I) で表わされる化合物の製造方法。

#### 【化3】



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sup>8</sup>は水素原子または、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基を表し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は、各々独立に、水素原子または、置換基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は置換基同士が結合して環を形成してもよい。

## 【発明の名称】新規オキソノール化合物及び該化合物の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、オキソノール色素の合成中間体として有用な化合物及び該化合物の製造方法に関する。特に本発明は、追記型のデジタル・バーサタイル・ディスク (DVD-R) に代表される可視レーザ光を用いて情報を記録するヒートモード型情報記録媒体用のオキソノール色素の合成中間体として有用な化合物に関し、更に該化合物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、レーザ光により一回限りの情報記録が可能な情報記録媒体（光ディスク）が知られている。該情報記録媒体は、追記型CD（所謂CD-R）とも称され、従来のCDの作製に比べて少量のCDを手頃な価格でしかも迅速に提供できる利点を有しており、最近のパーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。CD-R型の情報記録媒体の代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、更に樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。

そして光ディスクへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光（通常780nm付近の波長のレーザ光）を照射して記録層を局所的に発熱変形させることにより行われる。一方情報の読み取り（再生）は通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射して、記録層が発熱変形された部位（記録部分）と変形されない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより行われている。

## 【0003】

近年、記録密度のより高い情報記録媒体が求められている。記録密度を高めるには、照射されるレーザの光径を小さく絞ることが有効であり、また波長が短いレーザ光ほど小さく絞ることができるため、高密度化に有利であることが理論的に知られている。従って、従来から用いられている780nmより短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うための光ディスクの開発が進められており、例えは、追記型デジタル・ビデオ・ディスク（所謂DVD-R）と称される光ディスクが市販されている。この光ディスクは、トラックピッチがCD-Rの1.6μmより狭い0.8μmのプレグループが形成された直径120mmあるいは直径が80mmの透明な円盤状基板上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に更に反射層および保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと略同じ寸法の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造となるように製造されている。そしてDVD-Rは、可視レーザ光（通常600nm-700nmの範囲の波長のレーザ光）を照射することにより、記録及び再生が行われ、CD-R型の光ディスクより高密度の記録が可能である。

## 【0004】

特開昭63-209995号公報[特許文献1]には、オキソノール色素からなる記録層が基板上に設けられたCD-R型の情報記録媒体が開示されている。この色素化合物を用いることにより、長期間にわたり安定した記録再生特性を維持し得るとされている。そしてここには、分子内に塩の形でアンモニウムが導入されたオキソノール色素化合物が記載されている。また、特開2000-52658号公報[特許文献2]には、高い耐光性と耐久性を示し、良好な記録特性の光情報記録媒体を提供するオキソノール色素化合物が記載されている。

一般的なオキソノール色素部は、該当する活性メチレン化合物とメチン源（メチン染料にメチン基を導入するために用いられる化合物）との縮合反応によって合成することができる。この種の色素についての詳細は、下記の特許文献3-22に記載されている。

本発明の化合物に構造が良く似た化合物が非特許文献1に記載されているが、本発明とは無関係である。

【特許文献1】特開昭63-209995号公報

【特許文献2】特開2000-52658号公報

【特許文献3】特公昭39-22069号公報



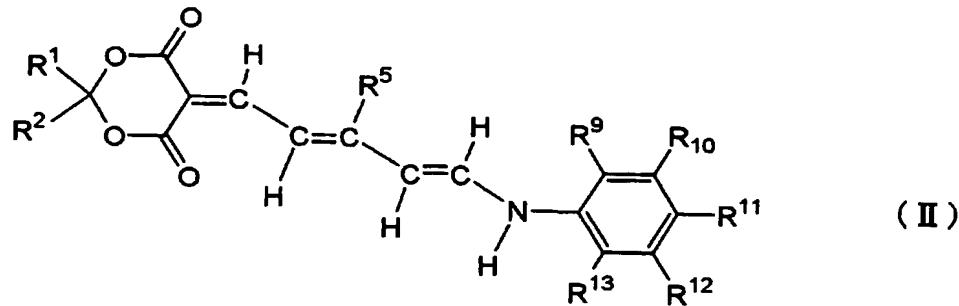
式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は各々独立に、小系基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基であり、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は各々独立に、水素原子、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基を表し、R<sup>8</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sup>9</sup>は水素原子、または炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基を表し、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は置換基同士が結合して環（好ましくは6員環：例えばシクロヘキサン等）を形成してもよい。

【0010】

(2) 下記一般式(II)で表される化合物。

【0011】

【化2】



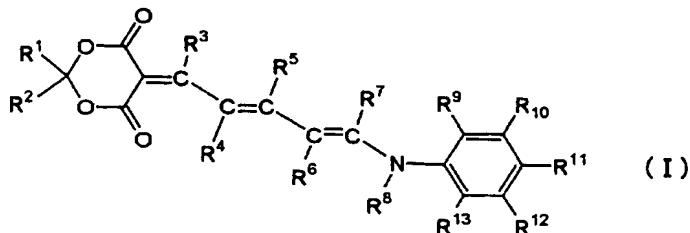
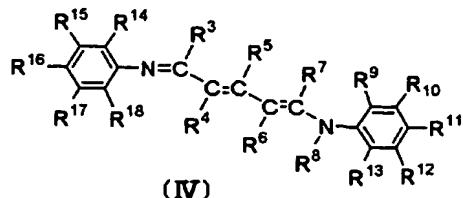
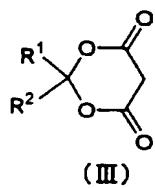
【0012】

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基であり、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数0から10の置換もしくは無置換のスルファモイル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基、炭素数7から10の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のカルバモイル基を表わす。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は置換基同士が結合して環（好ましくは6員環：例えばシクロヘキサン等）を形成してもよい。

【0013】

(3) 下記一般式(III)で表される化合物と下記一般式(IV)で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式(I)で表わされる化合物の製造方法。

【0014】



### 【0015】

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は各々独立に、水素原子、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $\text{R}^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 $\text{R}^8$ は水素原子、または炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基を表し、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は置換基同士が結合して環（好ましくは6員環：例えばシクロヘキサン等）を形成してもよい。

### 【発明の効果】

### 【0016】

本発明の化合物は、全く新規な化合物であり、DVD-R用として優れた性能のオキソノール色素を収率良く、簡便に合成することができる。使用する原料も、入手容易かつ安価であり、工業的製造法の観点から、好ましい中間体である。

### 【発明を実施するための最良の形態】

### 【0017】

本発明を詳細に説明する。

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換または無置換のアリール基を表わす。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は置換基同士が結合して環（好ましくは5または6員環：例えば、シクロヘキサン等）を形成してもよい。

### 【0018】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ が置換基で置換される時の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカブト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基

、ヘル小基、ノルマルメチノールヘルノール基、ノルマルメチノールヘル小基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

### 【0019】

更に詳しくは、置換基は、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。）、アルケニル基（直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、ブレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペントン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。）、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロバルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、ヘテロ環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソブロボキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ビバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオ



くは、ノヒアル、ヒハロイル、ヒーノロノヒアル、ヘノノロイル、ヘンノイル、p-ヒ  
一オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ビリジルカルボニル、2-フリルカルボニル  
)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換  
のアリールオキシカルボニル基、例えは、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシ  
カルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)  
、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコ  
キシカルボニル基、例えは、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブロキシカ  
ルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数  
1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えは、カルバモイル、N-メチルカ  
ルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、  
N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭  
素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしく  
は無置換のヘテロ環アゾ基、例えは、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチ  
ルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-ス  
クシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置  
換もしくは無置換のホスフィノ基、例えは、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィ  
ノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置  
換もしくは無置換のホスフィニル基、例えは、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィ  
ニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から3  
0の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えは、ジフェノキシホスフィニルオ  
キシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭  
素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えは、ジメトキシホス  
フィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数  
3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えは、トリメチルシリル、t-ブチルジ  
メチルシリル、フェニルジメチルシリル)である。

### 【0020】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換さ  
れていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル  
基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、  
アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニ  
ルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノ  
スルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

### 【0021】

$R^1$ 、 $R^2$ は好ましくは、各々独立に、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル  
基またはシクロヘキサン環( $R^1$ と $R^2$ は置換基同士が結合して形成された)である。更に  
好ましくは、 $R^1$ 、 $R^2$ は、同じではなく、炭素数1から5のアルコキシカルボニル基、炭  
素数1から5のアシルオキシ基、炭素数1から5のアルコキシ基で置換された、もしくは  
無置換の炭素数1から10のアルキル基またはシクロヘキサン環形成の場合である。

### 【0022】

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換の  
アルキル基を表す。好ましくは、水素原子である。

### 【0023】

$R^5$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル  
基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしく  
は無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基  
を表し、好ましくは、 $R^5$ は、水素原子、炭素数1から5の無置換アルキル基、または炭  
素数6から10の無置換アリール基である。 $R^5$ は、水素原子が最も好ましい。

$R^8$ は水素原子、または炭素数2から10の置換または無置換のアシル基を表す。 $R^8$ は  
、好ましくは、水素原子である。

$R^5$ の具体例は、 $R^1$ 、 $R^2$ を置換する場合の置換基のところで説明した置換基のうち、

特許登録のものと同一のものとし、手続を経る。

### 【0024】

$R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。置換基の例は、 $R^1$ 、 $R^2$ を置換する場合の置換基のところで説明した置換基が例として挙げることが出来る。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基である。更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されたもしくは無置換の炭素数1から5のアルキル基であり、特に好ましくは全てが水素原子である。

### 【0025】

一般式(I)で表わされる化合物の好ましい構造は、一般式(II)で表わされる構造である。式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換または無置換のアリール基であり、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、各々独立に、水素原子または、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数0から10の置換もしくは無置換のスルファモイル基、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシル基、炭素数7から10の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、または炭素数1から10の置換もしくは無置換のカルバモイル基を表わす。

### 【0026】

一般式(II)で表わされる構造で、好ましいものは、 $R^1$ 、 $R^2$ は、同じではなく、炭素数1から4の炭素数1から5のアルコキシカルボニル基、炭素数1から5のアシルオキシ基、炭素数1から5のアルコキシ基で置換された、もしくは無置換の炭素数1から10のアルキル基またはシクロヘキサン環( $R^1$ と $R^2$ は置換基同士が結合して形成された)である。 $R^5$ は、水素原子、炭素数1から5の無置換アルキル基、または炭素数6から10の無置換アリール基であり、より好ましくは水素原子である。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されたもしくは無置換の炭素数1から5のアルキル基、であり、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、のいずれか1つが水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アシルアミノ基またはカルバモイル基でありかつ、 $R^9$ 、 $R^{13}$ が水素原子であることが好ましく、より好ましくは $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ の全てが水素原子である。

### 【0027】

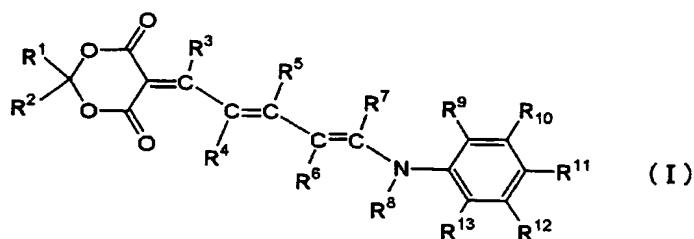
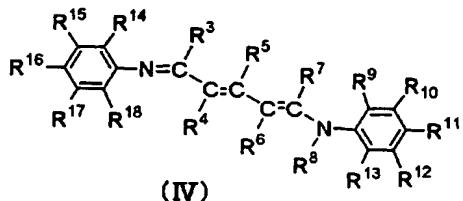
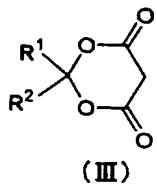
本発明の一般式(I)で表される色素は、本発明者らによって初めて合成された新規な化合物である。

### 【0028】

次に、一般式(I)で表わされる化合物の製造方法(合成法)について、説明する。

一般式(I)で表わされる化合物は、下記一般式(III)で表される化合物と下記一般式(IV)で表わされる化合物を反応させて合成する。

### 【0029】



### 【0030】

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換または無置換のアリール基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、または炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sup>8</sup>は水素原子、または炭素数2から10の置換または無置換のアシル基を表し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。

### 【0031】

反応させる溶媒は、どのようなものでも使用可能であるが、その例としては、アルコール系（メタノール、エタノール、イソプロパノール）、アミド系（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、芳香族炭化水素系（トルエン、キシレン）、ハロゲン炭化水素系（クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン）、炭化水素系（ヘキサン、ペンタン）を例としてあげることができる。

### 【0032】

温度は、-20℃から200℃から選択できるが、-10℃から100℃が好ましい。更には、0℃から50℃が更に好ましい。10℃から40℃が最も好ましい。

反応時間は温度等の条件で異なるが、好ましくは5分～10時間である。

### 【0033】

反応系に塩基を共存させることが好ましい。塩基は、無機塩基（炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、有機塩基（トリエチルアミン、ビリジン、ジアザビシクロウンデセン）が例として挙げられる。塩基は、有機塩基が好ましい。

### 【0034】

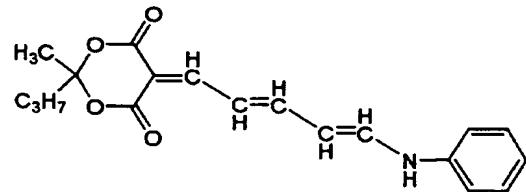
化合物（III）と化合物（IV）の等量関係は、1:1.0～1.0:1の範囲から選択されることが好ましい。更には、1:3～3:1が好ましい。1:1.5～1.5:1が最も好ましい。

### 【0035】

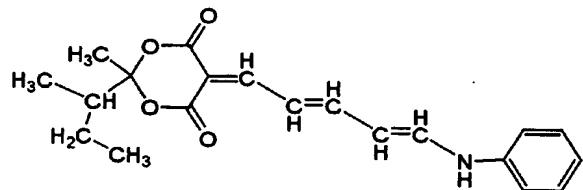
以下に、本発明の一般式（1）で表される化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0036】

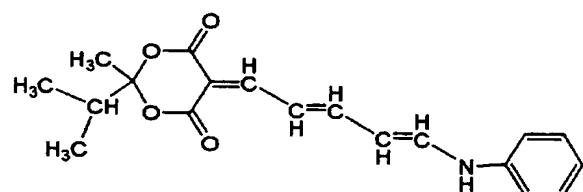
1.



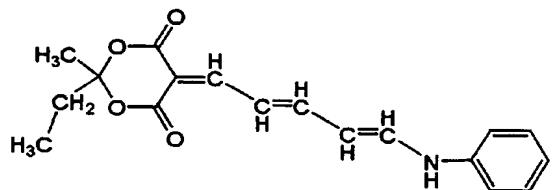
2.



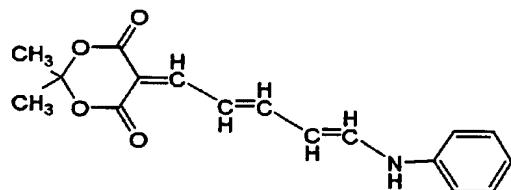
3.



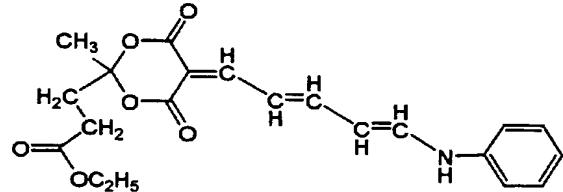
4.



5.

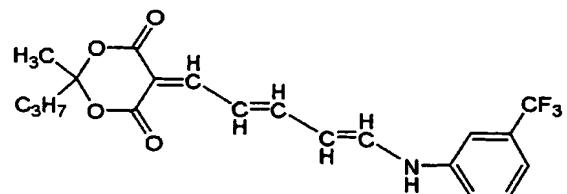


6.

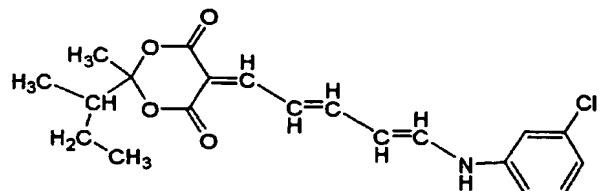


【 0 0 3 7 】

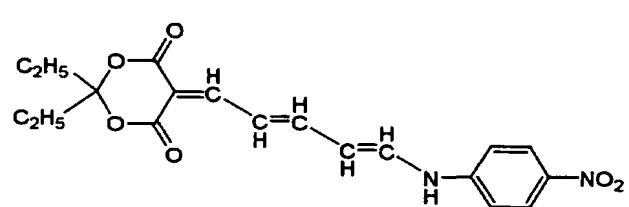
7.



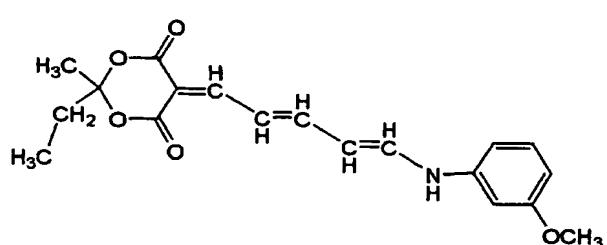
8.



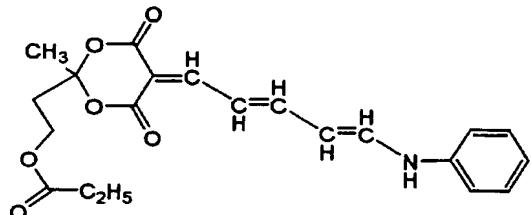
9.



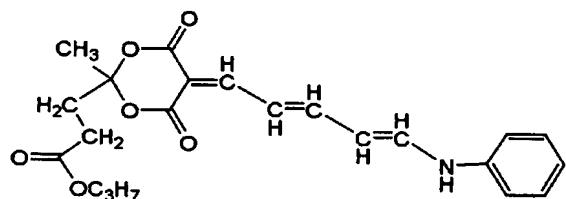
10.



11.

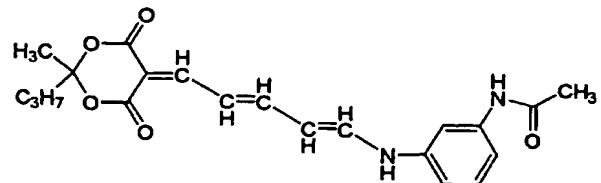


12.

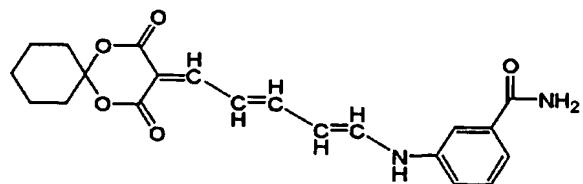


【 0 0 3 8 】

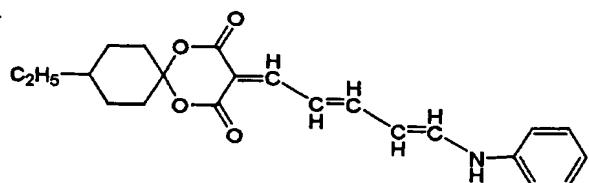
13.



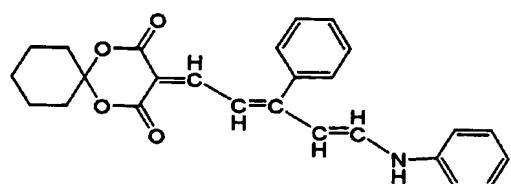
14.



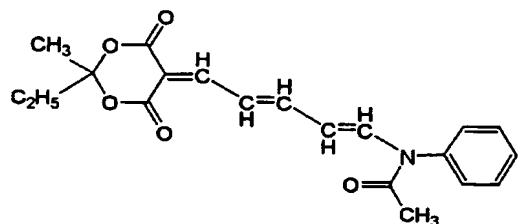
15.



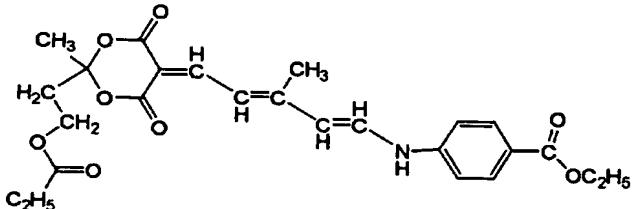
16.



17.



18.

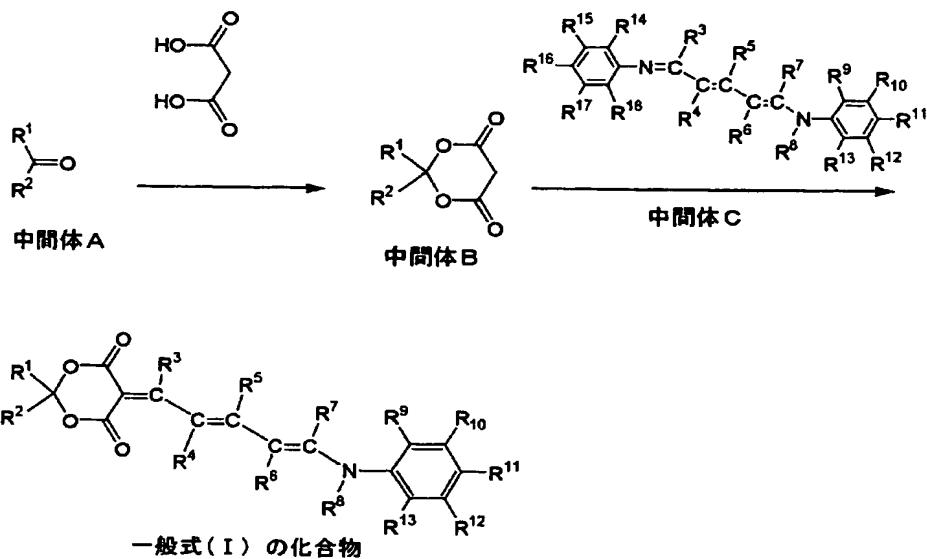


【0039】

本発明の化合物の合成法について説明する。本発明の化合物は、以下の合成ルートによって合成することができる。

【0040】

(合成ルート)



## 【0041】

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は各々独立に、水素原子、炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基、または炭素数6から10の置換または無置換のアリール基であり、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は各々独立に、水素原子、または炭素数1から10の置換または無置換のアルキル基を表し、 $\text{R}^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数2から10の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、炭素数1から6の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 $\text{R}^8$ は水素原子または、または炭素数2から10の置換または無置換のアシル基を表し、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は置換基同士が結合して環を形成してもよい。

## 【0042】

本発明を実施例によって、更に詳細に説明する。

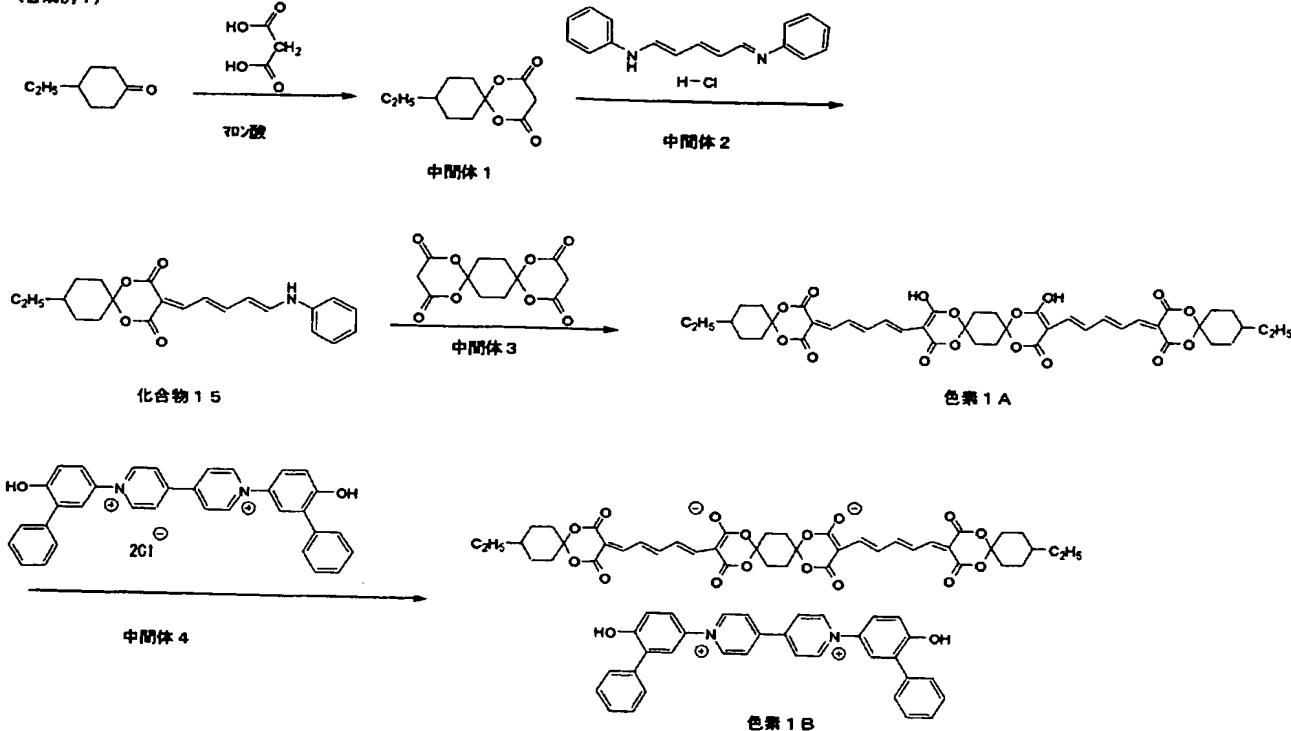
## 【実施例1】

## 【0043】

化合物15の合成

## 【0044】

## (合成例 1)



## 【0045】

## 【化合物15の合成】

## (工程 1)

無水酢酸(10ml)にマロン酸(5.2g, 0.05mol)と濃硫酸(0.5ml)を加え、室温で攪拌しながら原料化合物を完全に溶解させた後、氷浴中で冷却しながら4-エチルシクロヘキサン(6.31g, 0.05mol)をゆっくりと滴下した。氷浴中で攪拌を続けたところ、反応の進行に伴って無色の結晶が析出したため、これをろ別し、蒸留水で洗浄後乾燥して、中間体1の無色結晶9.0g(収率85.1%)を得た。

## (工程 2)

中間体1(4.25g, 0.02mol)と中間体2(5.70g, 0.02mol)をメタノール(50ml)に溶解させ、トリエチルアミン(3.04g, 0.03mol)を加えて室温で6時間攪拌を続けたところ、紫色の結晶が析出したので、これをろ別し、メタノールで洗浄して化合物15の紫色結晶5.61g(収率76.3%)を得た。

## (参考例)

本発明の化合物が、DVD-R用として優れた性能を示すオキソノール色素の合成原料として有用なことを、合成例で示す。

## 【中間体3の合成】

1,4-シクロヘキサジオン(22.43g, 0.2mol)とマロン酸(41.62g, 0.4mol)を無水酢酸(85ml)に溶解させ、濃硫酸(7.0ml, 0.12mol)を加えて氷浴中で攪拌した。反応が進行するに伴い薄茶色の結晶が析出したのでこれをろ別し、氷冷した蒸留水で洗浄後乾燥して中間体3の薄茶色結晶8.8g(収率15.5%)を得た。

## (工程 3)

本発明の化合物15(4.40g, 12.0mmol)と上記合成例に示した化中間体3(1.71g, 6.0mmol)をジメチルホルムアミド(20ml)に溶解させ、トリエチルアミン(1.82g, 18mmol)を滴下して50°Cで4時間攪拌したのち、反応溶液に蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/メタノール=6/1)により精製し、色素1Aの紫色粉末2.0g(収率39.5%)を得た。

## (工程 4)

二番目 (1.44g, 1.40mmol) で、これと併せて取替りソシンノアルホルムノヒドリに溶解させ、対陽イオンに用いる中間体4を添加して室温で攪拌した。攪拌を続けたところ、金色粉末が析出したためこれをろ過し、色素1Bの金色粉末0.95g(収率48.3%)を得た。

色素1Bは<sup>1</sup>H NMRにより構造を確認した。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) : 0.84(t, 6H), 1.20(m, 10H), 1.62(m, 8H), 1.96-2.14(m, 12H), 7.11(m, 4H), 7.24(d, 2H), 7.34-7.77(m, 18H), 7.90(d, 2H), 9.00(d, 4H), 9.65(d, 4H), 10.71(s, 2H)

### 【実施例2】

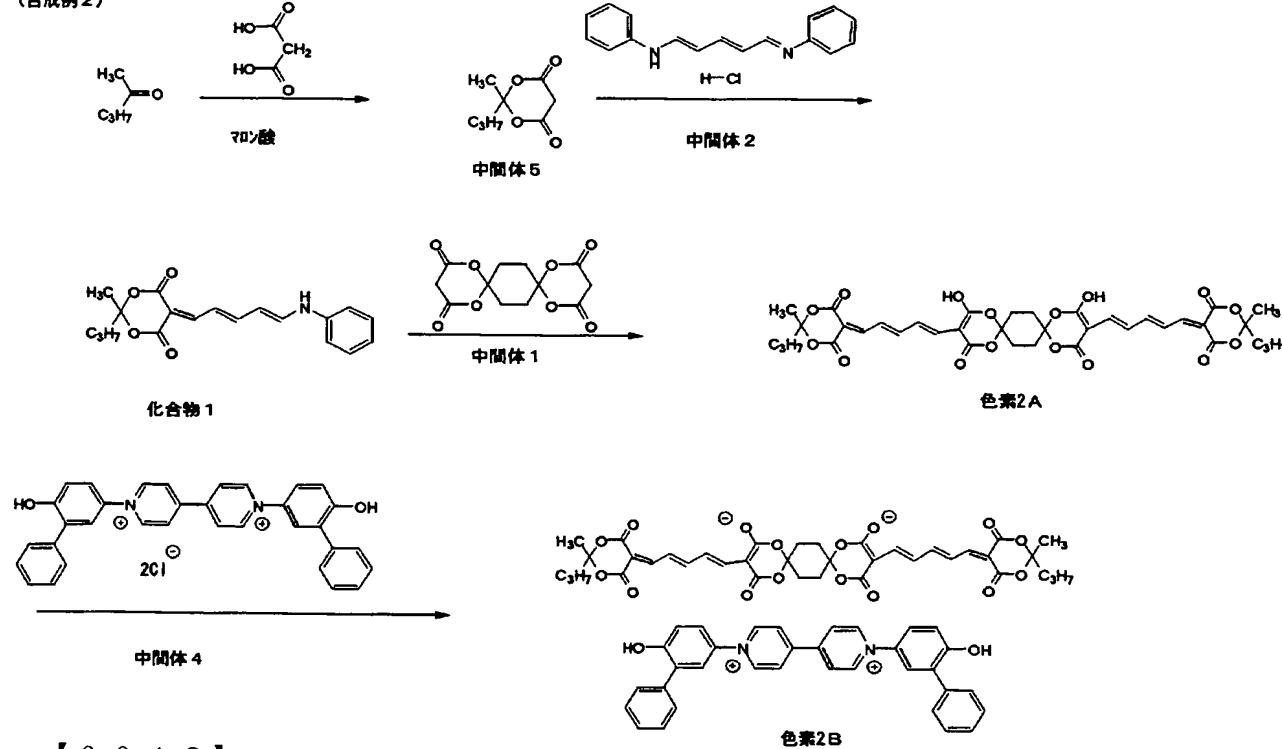
#### 【0046】

化合物1の合成

#### 【0047】

#### 【化10】

(合成例2)



#### 【0048】

##### (工程1)

無水酢酸(10ml)にマロン酸(5.2g, 5.0mmol)と濃硫酸(0.5ml)を加え、室温で攪拌しながら原料化合物を完全に溶解させた後、冰浴中で冷却しながら2-ペンタノン(4.3g, 5.0mmol)をゆっくりと滴下した。室温で攪拌を4時間続け、反応液を酢酸エチルを用いて抽出後、2回水洗、乾燥後、エバボレーターを用いて溶媒を減圧留去した。油状物の中間体5を7.15g(収率83%, 4.14mmol)を得た。

##### (工程2)

中間体5(3.44g, 2.0mmol)と中間体2(5.7g, 2.0mmol)をメタノール(50ml)に溶解させ、トリエチルアミン(3.04g, 0.03mol)を加えて室温で4時間攪拌を続けたところ、紫色の結晶が析出したので、これをろ別し、メタノールで洗浄して化合物1の紫色結晶5.3g(収率81.1% 1.62mmol)を得た。

#### 【0049】

本発明の化合物1を用いて、実施例1と同様にして色素2Bを合成した。NMRを用いて構造を同定した。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) : 0.90(t, 6H), 1.39(m, 4H), 1.45(s, 6H), 1.77(m, 4H), 1.98(s, 8H), 7.10(q, 4H), 7.27(d, 2H), 7.40-7.80(m, 18H), 7.91(s, 2H), 9.05(d, 4H), 9.65(d,

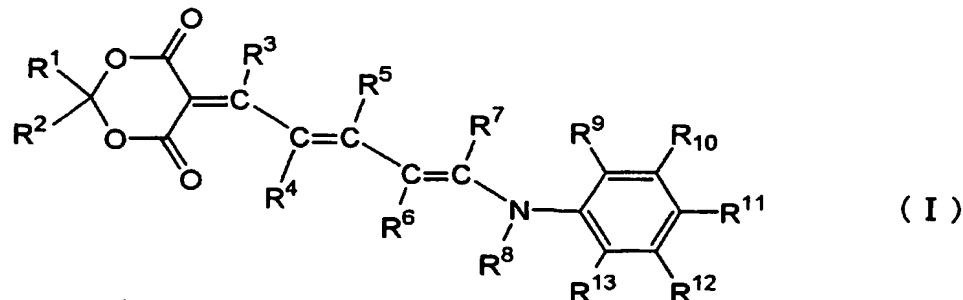


## 【要約】

【課題】 1～2倍速程度の低速記録での良好な記録特性を維持しつつ、4倍速以上の高速記録においても高い反射率と高い変調度を実現する、複素屈折率の実部  $n$  が大きく、虚部  $k$  が同程度もしくは小さな光情報記録媒体用色素の合成中間体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される化合物。

## 【化1】



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々水素原子、アルキル基、またはアリール基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は各々、水素原子、またはアルキル基を表し、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、またはヘテロ環基を表し、 $R^8$ は水素原子、またはアシル基を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、各々、水素原子、または置換基を表す。 $R^1$ と $R^2$ は置換基同士が結合して環を形成してもよい。

【選択図】 なし

000005201

19900814

新規登録

501266545

神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フィルム株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/010097

International filing date: 26 May 2005 (26.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-158997  
Filing date: 28 May 2004 (28.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse